

# ОСОБЕННОСТИ КОАГУЛЯЦИИ ТОКСИЧНЫХ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ВОД ИЗ КАРТЫ ПОЛИГОНА ИХ ЗАХОРОНЕНИЯ

Ержанова Ж.Ж. ©

Магистрант, кафедра "Гражданское строительство и прикладная экология",  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

## *Аннотация*

*В статье приведены результаты применения стандартных коагулянтов (хлорида железа и оксихлорида алюминия), а также щелочного раствора феррата натрия, для предочистки нефтесодержащей токсичной воды, характеризующейся низким (отрицательным) значением окислительно-восстановительного потенциала.*

**Ключевые слова:** нефтесодержащие токсичные воды, коагулянты, редокс- потенциал, феррат натрия.

**Keywords:** oily toxic waters, coagulants, redox potential, sodium ferrate.

Токсичные нефтесодержащие стоки, особенно накопленные в хвостохранилищах, котлованах полигонов их хранения, представляют большую опасность для окружающей среды через испарения в атмосферу и просачивание токсичных веществ в выстилающие породы. Поэтому проблема их обезвреживания будет оставаться актуальной до полной переработки таких "источников".

К настоящему времени разработан ряд технологий для очистки нефтесодержащих токсичных вод, которые включают методы окисления, адсорбции, биосорбции, обратного осмоса, магнитный, флотационно-кавитационный, гидроволновой, электрохимические и другие [1–5]. В то же время, коагуляция остается одним из наиболее распространенных и доступных методов одновременного извлечения органических молекулярно растворенных и минеральных (органо-минеральных) взвешенных примесей, который можно применять перед использованием тонких методов (мембранных, усиленного окисления и др.).

Несмотря на то, что постоянно разрабатываются и поступают на рынок новые коагулянты, хлорид железа и оксихлорид алюминия широко применяются как в водоподготовке, так и в водоочистке. Но для стоков, состав которых зависит от многих факторов, необходимо учитывать их особенности при использовании коагулянтов, например, знак и величину редокс-потенциала [6–7]. Наряду с классическими коагулянтами в работе опробовано коагулирующее действие щелочного раствора феррата натрия, полученного электрохимическим путем [8].

Объектом исследования служили пробы нефтесодержащей воды из карты полигона захоронения токсичных отходов с низким значением редокс-потенциала (- 260 мВ).

В качестве коагулянтов применяли водный раствор хлорида железа ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), водный раствор оксихлорида алюминия под торговой маркой АКВА-АУРАТ (Аква-Аурат™30 с массовой долей  $\text{Al}_2\text{O}_3(30 \pm 0,6\%)$ ) и свежеприготовленный раствор феррата натрия, полученный электрохимическим путем [8].

Основные эксперименты по коагуляции проводили в одинаковых пробирках объемом 20 (40)  $\text{см}^3$ , в которые помещали по 10(20)  $\text{см}^3$  обрабатываемой воды. Коагулянт вводили практически одновременно в сравниваемые образцы, в течение двух минут проводили перемешивание содержимого пробирок, затем пробирки помещали в штатив. Через определенные промежутки времени делали фотографии, затем из верхней части пробирок отбирали по 5(10)  $\text{см}^3$  жидкости. Для анализа проб использовали следующее оборудование: титратор Titration Excellence T70 (MettlerToledo, Switzerland / USA), ионометрический

преобразователь И-500 (ООО «НПО АКВИЛОН»), спектрофотометр СФ-56 (ЗАО «ОКБ Спектр», Россия), спектрофлюориметр Флюорат-02-Панорама (ООО «ЛЮМЭКС», Россия). Концентрацию феррата натрия определяли по спектрам поглощения при длине волны 505 нм [9–10]. Коэффициент его молярного поглощения ( $\epsilon$ ) при этой длине волны равен  $1170 \text{ м}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [9].

Для пробы воды из карты полигона с отрицательным значением редокс-потенциала (-260 мВ), рН 6,5, проведено сравнение эффективности коагуляции примесей при введении хлорида железа и оксихлорида алюминия до концентраций 40 и 80 мг/дм<sup>3</sup> по железу и алюминию. Фотомониторинг показал, что через 20 и 40 минут после введения коагулянтов в пробах с оксихлоридом алюминия осадок отсутствовал, в то время как в пробах с хлоридом железа он был заметным уже через 20 минут. Спектральный анализ надосадков, отобранных через 40 минут, показал снижение значений оптической плотности в видимой части спектров только для проб с добавлением хлорида железа (мутность, рассчитанная по оптической плотности при длине волны 540 нм, снизилась в 1,3 раза при концентрации 40 мг/дм<sup>3</sup> по железу и в 1,7 раза при концентрации 80 мг/дм<sup>3</sup>). В то время как в надосадках после добавления оксихлорида алюминия мутность возросла в 1,2 раза, что свидетельствует (вместе с данными фотомониторинга) о начальной стадии коагуляции. Спектры регистрации флуоресценции также показали заметное снижение интенсивности в полосах релеевского светорассеяния при использовании хлорида железа (по сравнению с оксихлоридом алюминия) и некоторое снижение интенсивности в полосах люминесценции органических примесей в диапазоне 300–400 нм.

Для концентрации коагулянтов, равной 40 мг/дм<sup>3</sup>, проверено влияние знака редокс-потенциала на эффективность коагуляции. Параллельно испытывали пробы с исходным редокс-потенциалом, равным -260 мВ, и пробы, редокс-потенциал которых доведен пероксидом водорода до +70 мВ. Следует отметить, что при доведении исходной воды до положительного редокс-потенциала изменился ее цвет (с серого на желтоватый), а также спектральные характеристики, причем по-разному в разных диапазонах дин волн. В табл. 1 приведены значения мутности проб и их отношения.

Таблица 1

**Значения мутности исходных проб и фильтратов после действия коагулянтов, а также их отношения**

Проба/коагулянт	Исход	Исход	Fe	Fe	Al	Al
Знак RedOx	"-"	"+"	"-"	"+"	"-"	"+"
Мутность, мг/дм <sup>3</sup>	79	49	46	32	95	63
Отношение мутн. исх "+" к мутн. пробы				1,5		0,8
Отношение мутн. исх "-" к мутн. пробы			1,7	2,5	0,8	1,25

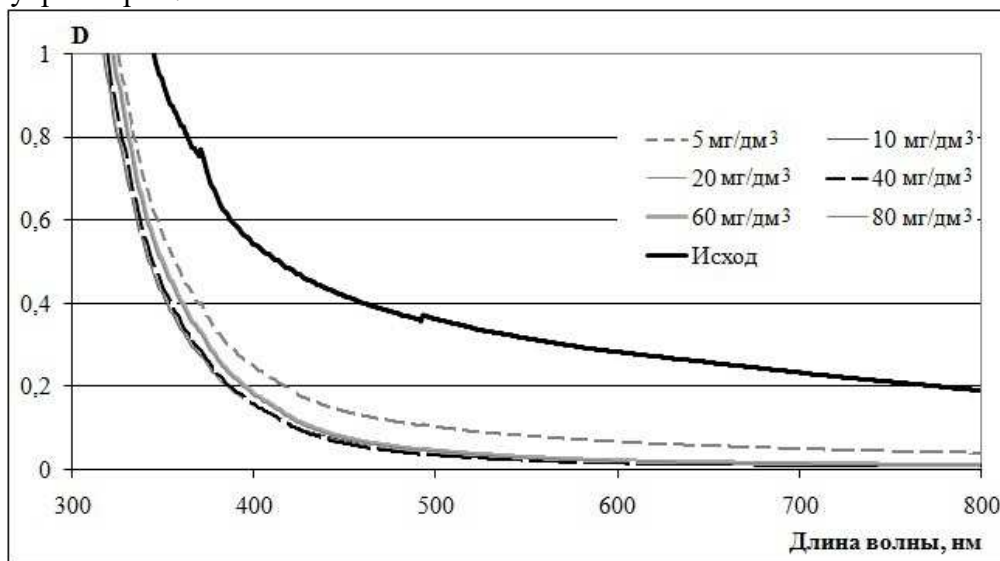
Коагулянты: Fe – хлорид железа; Al – оксихлорид алюминия

Из данных, представленных в табл.1 видно, что в целом изменение редокс-потенциала с резко-отрицательного на положительный приводит к значительному снижению мутности исследуемой воды при использовании в качестве коагулянта хлорида железа.

Спектры регистрации флуоресценции показали похожие результаты, причем не только для полос релеевского светорассеяния, но также для полос люминесценции органических примесей.

Эксперименты с ферратом натрия проводили на свежеприготовленных щелочных растворах при конечных концентрациях феррата натрия, равных 5, 10, 20, 40, 60 и 80 мг/дм<sup>3</sup>. Эффективность процесса хлопьеобразования и формирования осадка анализировали путем фотомониторинга через 5–6, 13–14 и 30 минут после введения феррата, качество надосадков,

отобранных через 50–55 минут, – методом спектрофотометрии (рис. 1) и спектрофлуориметрии.



**Рис. 1** Спектральные характеристики исходной воды из карты полигона и надосадков проб после действия феррата натрия в разных концентрациях

Полученные результаты показали, что для данной воды концентрация феррата натрия, равная  $10 \text{ мг/дм}^3$ , является оптимальной – при меньшей концентрации ( $5 \text{ мг/дм}^3$ ) коагуляция не эффективна, при большей концентрации ( $20\text{--}80 \text{ мг/дм}^3$ ) спектры поглощения/светорассеяния практически неразличимы (рис. 1), в то же время в спектрах флуоресценции (в полосах при длинах волн 300 и 330–340 нм) наблюдалось уменьшение сигнала с ростом концентрации ферратов. В то же время, эта зависимость могла быть следствием уменьшения интенсивности флуоресценции (в щелочной области) с ростом pH.

В эксперименте, выполненном на большем объеме воды ( $0,6 \text{ дм}^3$ ) при концентрации феррата натрия, равной  $10 \text{ мг/дм}^3$ , получены близкие спектры и близкие значения мутности. Так мутность исходной воды составляла  $72 \text{ мг/дм}^3$ , а мутность надосадка –  $3,4 \text{ мг/дм}^3$ , степень очистки по мутности превышала 95 %. Степень очистки по цветности, определенной при длине волны 364 нм без поправки на мутность, составляла 70 %, а с поправкой на мутность (выполненной методом спектротурбидиметрии) – 30 %.

Таким образом, щелочной раствор феррата натрия в концентрации по железу  $10 \text{ мг/дм}^3$ , обеспечивал более эффективную предочистку исследуемой нефтесодержащей токсичной воды из карты полигона со значением редокс-потенциала  $-260 \text{ мВ}$ , чем хлорид железа в концентрации  $40 \text{ мг/дм}^3$  (при этом оксихлорид алюминия без изменения редокс-потенциала до положительных значений приводил к увеличению мутности). Однако при практическом использовании щелочного раствора феррата натрия следует учитывать существенный рост pH (при концентрации феррата натрия  $10 \text{ мг/дм}^3$  pH воды возрастал до значения 11,7).

### Литература

1. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова, О.С. Попова, Д.М. Привалов // Научный журнал КубГАУ. Краснодар: КубГАУ, – 2015. – №113 (113) – С. 297–306.
2. Исследование методов очистки вод от загрязнений нефтью и нефтепродуктами / Н.М. Привалова, М.В. Двадненко, А.А. Некрасова, О.С. Попова, Д.М. Привалов // Научный журнал КубГАУ. Краснодар: КубГАУ, – 2015. – №113 (113) – С. 307–316.
3. Воловник Г.И., Коробко М.И. Электрохимическая очистка воды. Хабаровск. Изд-во ДВГУПС. – 2002. – 67 с.

4. Матвеев Н.А. Изучение эффективности метода обратного осмоса для очистки воды от нефтепродуктов и СПАВ: дисс....к.т.н.. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет. Москва, – 2015. – 159 с.
5. Старцев А.А. Инновационные технологии очистки //ЮНИДО в России. – 2010. – № 1. – С. 58–61.
6. Модельные эксперименты по коагуляционно-мембранной доочистке сложных стоков / Д.Д. Колосова, А.А. Маслак, Н.Н. Ролле, Л.М. Молодкина // Инженерно-строительный журнал. – 2013. – № 6. – С. 22–30.
7. Влияние редокс-потенциала среды на эффективность технологии очистки токсичных нефтесодержащих жидких отходов / Д.Д. Колосова, М.П. Вовк, Л.М. Молодкина, А.Н. Чусов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2013. – Вып. 3(178). – С. 306–313.
8. Технология производства реагентов для обеззараживания питьевой воды и стоков / А.П. Петкова, В.Е. Брунман, М.В. Брунман, А.В. Коняшин, Е.Н. Аракчеев // Экология и промышленность России. – 2016. – № 5. – С. 10–15.
9. Michael D. Jonson and Brooks J. Hornstein The Kinetics and Mechanism of the Ferrate(VI) Oxidation of Hydroxylamines // Inorg. Chem. – 2003. – 42 (21). – Pp 6923–6928.
10. Yunho Leea, Jeyong Yoon, Ursvon Gunten Spectrophotometric determination of ferrate (Fe(VI)) in water by ABTS // Water Research. –2005. – V. 39, – Is. 10. – Pp. 1946–1953.